

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JPC3/06776

29.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 5月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-156705

[ST.10/C]:

[JP2002-156705]

出 願 人

Applicant(s):

三井化学株式会社

REC'D 18 JUL 2003

WIPO

PCT

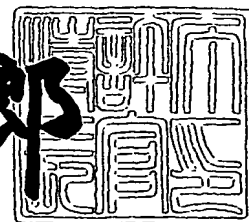
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 7月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052534

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001260

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 木下 仁

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 森田 守次

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

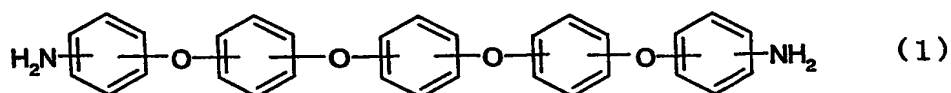
【発明の名称】 接着剤樹脂組成物及びそれを用いたフィルム状接着剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

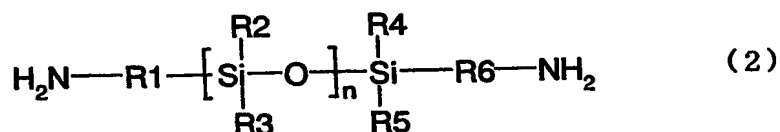
(A) 下記式 (1) で表されるジアミンと、

【化 1】



下記一般式 (2) で表されるジアミンを含むジアミン成分に、

【化 2】



(上式中、R 1、R 6 は二価の炭素数 1 ～ 4 の脂肪族基または芳香族基を表し、R 2 ～ R 5 は一価の脂肪族基または芳香族基を表し、n は 0 ～ 20 の整数を表わす。)

テトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド系樹脂、及び

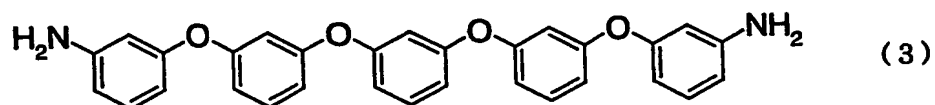
(B) 熱硬化性樹脂

を含有してなる接着剤樹脂組成物。

【請求項 2】

前記式 (1) で表されるジアミンが、下記式 (3) で表されるジアミンである請求項 1 に記載の接着剤樹脂組成物。

【化 3】



【請求項 3】

前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の接着剤樹脂組

成物。

【請求項 4】

さらに (C) エポキシ樹脂硬化剤を含有する請求項 3 に記載の接着剤樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の接着剤樹脂組成物からなるフィルム状接着剤。

【請求項 6】

耐熱性フィルムの片面あるいは両面に、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の接着剤樹脂組成物を積層させてなるフィルム状接着剤。

【請求項 7】

半導体素子を請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の接着剤樹脂組成物又はフィルム状接着剤で支持部材に接着させてなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体分野で有用な特定構造のポリイミド系接着剤樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなる半導体素子を支持体に接着するのに好適なフィルム状接着剤、並びに該接着剤を用いた半導体装置に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

近年半導体素子を支持体に接着するのにダイアタッチフィルムと呼ばれるフィルム状接着剤が使われている。このフィルム状接着剤は、従来のペースト接着剤に比べ、厚みやはみ出しの制御性に優れているため、チップサイズパッケージ、スタックパッケージ、システムインパッケージなどの実装面積が小さい（高密度実装）半導体パッケージにおいて多く利用されている。

【0003】

これらの高密度実装においてはチップの薄型化が進んでおり、 $100\mu\text{m}$ 以下の厚みのウエハにダイアタッチフィルムを貼り付ける工程は、ウエハ破損を防ぐ

ため薄削り時の表面保護テープをつけた状態で実施される。しかし、ウエハの表面保護層（ポリイミドなどのバッファークोट膜など）や薄削り時の表面保護テープは、この貼り付け工程における加熱により変質し、ウエハに反りを生じ、ウエハのカートリッジへの収納、搬送などに不具合を生じることがあった。従って、より低温で接着できるダイアタッチテープが求められていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低温接着性、耐熱性、低吸湿性に優れるポリイミド系接着剤樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなる半導体素子を支持体に接着するのに好適なフィルム状接着剤、並びに該接着剤を用いた半導体装置を提供することを目的とする。

【0005】

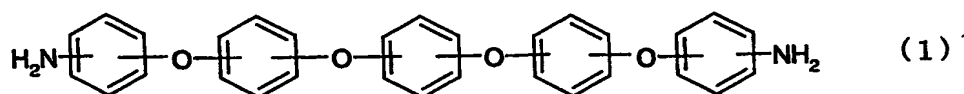
【課題を解決するための手段】

本発明は、次の（I）～（VII）に記載の内容を包含する。

【0006】

（I）（A）下記式（1）で表されるジアミンと、

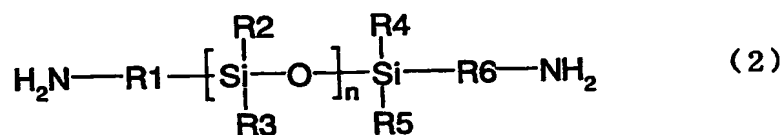
【化4】



【0007】

下記一般式（2）で表されるジアミンとを含むジアミン成分に、

【化5】



（上式中、R1、R6は二価の炭素数1～4の脂肪族基または芳香族基を表し、R2～R5は一価の脂肪族基または芳香族基を表し、nは0～20の整数を表わす。）

テトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド系樹脂、及び

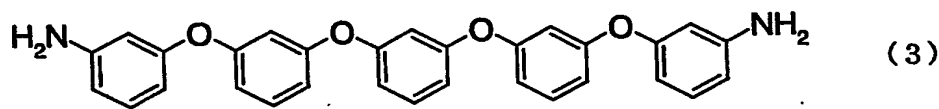
(B) 熱硬化性樹脂

を含有してなる接着剤樹脂組成物。

【0008】

(II) 前記式(1)で表されるジアミンが、下記式(3)で表されるジアミンである前記(I)に記載の接着剤樹脂組成物。

【化6】



【0009】

(III) 前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である前記(I)ないし(II)に記載の接着剤樹脂組成物。

【0010】

(IV) さらに(C) エポキシ樹脂硬化剤を含有する前記(III)に記載の接着剤樹脂組成物。

【0011】

(V) 前記(I)ないし(IV)のいずれかに記載の接着剤樹脂組成物からなるフィルム状接着剤。

【0012】

(VI) 耐熱性フィルムの片面あるいは両面に、前記(I)ないし(IV)の接着剤樹脂組成物を積層させてなるフィルム状接着剤。

【0013】

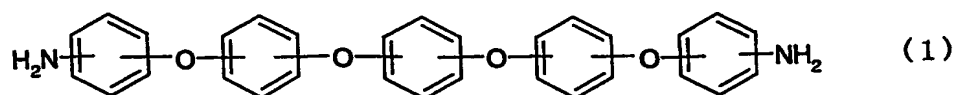
(VII) 半導体素子を前記(I)ないし(VI)のいずれかに記載の接着剤樹脂組成物又はフィルム状接着剤で支持部材に接着させてなる半導体装置。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明で用いるポリイミド系樹脂は、下記式(1)で表されるジアミンと、

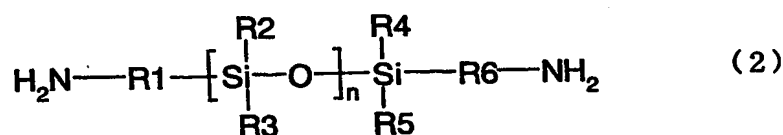
【化7】



【0015】

下記一般式(2)で表されるジアミンとの混合物に、

【化8】



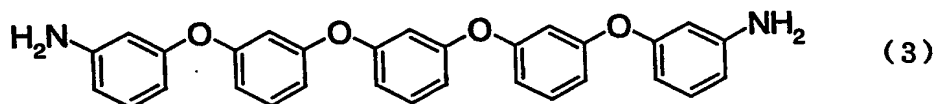
テトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる特定構造のポリイミド系樹脂である。

【0016】

上記式(1)で表される芳香族系ジアミンの各芳香環への結合位置は、特に限定されないが、合成されてなるポリイミドのガラス転移温度(T_g)を低くでき、低温接着性が改善できる点で、下記式(3)で表されるジアミンが好ましい。

【0017】

【化9】



【0018】

また、上記一般式(2)で表されるシリコン系ジアミンにおいて、R₁、R₆は二価の炭素数1~4の脂肪族基または芳香族基であり、具体的には炭素数3の脂肪族基や-Bz-O-(CH₂)₄- (Bzはベンゼン環)構造が挙げられる。これらのなかでも市販量産されており入手が容易な点で、炭素数3の脂肪族基が好ましい。

【0019】

また、上記一般式(2)で表されるシリコン系ジアミンにおいて、R₂~R

5は一価の脂肪族基または芳香族基であり、具体的にはメチル基、フェニル基が挙げられる。これらのなかでもフェニル基は芳香族系の熱硬化性樹脂との相溶性の点で好ましいが、近年環境ホルモンの関係で問題が指摘されている面もあるため、一般的なメチル基が好ましい。nは0～20の整数である。

【0020】

上記芳香族系ジアミンとシリコーン系ジアミンを含むジアミン成分中のシリコーン系ジアミンの割合は、全ジアミン中1～90mol%であることが好ましい。特に低温接着性を重視する点で、20～90mol%がさらに好ましい。芳香族系ジアミンの割合は99～100mol%であることが好ましい。

【0021】

接着剤の低温接着性を向上させる場合、樹脂のガラス転移温度(T_g)を下げる必要がある。 T_g は、ジアミンと反応させる酸無水物の構造、必要に応じて添加する他のジアミンの構造、特に式(2)で表されるシリコーン系ジアミンの鎖長や添加量でコントロールすることができる。

【0022】

シリコーン系ジアミンを用いて得られるポリイミド系樹脂は、溶剤溶解性が良くなる、吸湿性が低くなる、ガラス、シリコンなどへの接着強度が強くなる、 T_g が低くなる、溶剤乾燥性がよくなるなどの改良点が認められる。しかし一方で、ガラス、シリコンなどへの接着強度が低下するなどの欠点もあり、接着剤樹脂組成物としては芳香族系ジアミンを添加することが好ましい。

【0023】

前記式(1)及び(3)で表される芳香族系ジアミンを配合したポリイミド系樹脂は、イミド密度が低いことによる低吸湿性、特に式(3)の芳香族系ジアミンでは、柔軟な骨格構造による低 T_g という利点があり、式(2)で表されるシリコーン系ジアミンと組み合わせることで、従来のポリイミド系樹脂よりも低温接着性と低吸湿性が改善されたものを得ることができる。

【0024】

シリコーン系ジアミンの添加量は、ガラス、シリコンなどの被着体への接着強度向上のみが目的の場合は、全ジアミン中数mol%で十分である。より低い温

度での接着性を改善したい場合は、接着温度に応じ数10mol%までの量で添加してもよい。シリコン系ジアミンの鎖長は、接着強度を考慮すると式(2)におけるnは0~20が好ましく、さらには0~10程度が好ましい。

【0025】

本発明においては、前記ジアミンに加えて、必要に応じ、本発明の目的を損ねない範囲で他のジアミンを添加してもよい。

他のジアミンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン；

【0026】

o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス

ス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,3'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジエチルアニリン)、o-トリジンスルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジイソプロピルアニリン)、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1,1-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)シクロヘキサン等の芳香族系ジアミンを挙げることができる。

【0027】

本発明のポリイミド系樹脂は、前記ジアミンの混合物にテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られる。本発明で用いるテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されるものではないが、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカ

ルボキシフェニル) エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカル
 ボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水
 物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3
 ', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタ
 レンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸
 二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 4,
 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン
 -1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-
 1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナ
 フタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,
 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラ
 カルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物
 、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3',
 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニル
 テトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシ
 ラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二
 無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1
 , 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼン二無水物
 、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメ
 チルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニルビス(トリメリット酸モノエステ
 ル酸無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテ
 トラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカル
 ボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナ
 フタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,
 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラ
 カルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物
 、ビス(エキソ-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水
 物)スルホン、ビスシクロ-(2, 2, 2)-オクト(7)-エン2, 3, 5, 6
 -テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)

ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビストリメリート二無水物等が挙げられる。これらは、1種類単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0028】

テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮合反応は公知の方法で、有機溶媒中で行うことができる。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジアミンは等モルもしくはほぼ等モルで用いるのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。用い得る有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール、テトラヒドラフラン等があげられる。

【0029】

まず、ポリアミド系樹脂の前駆体であるポリアミド酸を合成する。ポリアミド酸合成の反応温度は、通常、80℃以下、好ましくは0～50℃で行う。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。次いで、ポリアミド系樹脂は、前記反応物(ポリアミド酸)を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120℃～250℃で熱処理する方法や、その他の化学的方法を用いて行うことができる。120℃～250℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。その際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去するとよい。

【0030】

化学的方法で脱水閉環させる場合は、閉環剤として無水酢酸、無水プロピオン

酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いることができる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を用いてもよい。閉環剤又は閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物 1 モルに対し、それぞれ 1～8 モルの範囲で使用するのが好ましい。反応温度は熱イミド化の方法に比べ低温で実施できる。ポリイミド系樹脂合成後、貧溶媒に投入しポリイミド系樹脂を析出させることで、触媒などを分離することができる。

【0031】

本発明において、ポリイミド系樹脂という表現は、100%イミド化したポリイミド樹脂以外に、その前駆体であるポリアミド酸が一部残っている樹脂をも含んでいる。

【0032】

本発明で用いる (B) 熱硬化性樹脂は、(A) ポリイミド系樹脂と少なくとも部分的に相溶するものであれば特に限定されない。熱硬化性樹脂としては、具体的には、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、ジアリルフタレート、アクリル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などが挙げられる。

【0033】

熱硬化性樹脂の量は、ポリイミド系樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 1～200 重量部、より好ましくは 5～100 重量部の範囲で用いることが、耐熱性に優れ、接着時の流動性も適当で、フィルム形成性がよくなる点で望ましい。

【0034】

これらの熱硬化性樹脂のなかでも、さまざまな構造のものが市販されており産業上の利用範囲も広く、適度な硬化条件を実現でき、架橋密度なども配合でコントロールできる面で、エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂としては、分子内に少なくとも 2 個のエポキシ基を含むものであれば特に限定されない。例えばフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂として、ビスフェノール A、ビスフェノール AD、ビスフェノール S、ビスフェノール F もしくはハロゲン化ビスフェノール A とエピクロルヒドリンの縮合物、フェノールノボラック樹脂のグ

リシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノール A ノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン変成フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビフェニル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

エポキシ樹脂の量は、ポリイミド系樹脂 1 0 0 質量部に対して好ましくは 1 ~ 2 0 0 質量部、より好ましくは 5 ~ 1 0 0 重量部の範囲で用いる。この範囲で用いると、耐熱性に優れ、接着時の流動性も適当で、フィルム形成性がよくなる。

【 0 0 3 6 】

硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いた場合、エポキシ樹脂は、ポリイミド系樹脂のポリイミド末端にある酸やアミンや、完全にイミド化していないアミド酸などの官能基と反応性をもつことにより、ポリイミド系樹脂のみでは困難な耐湿熱性のある架橋構造を付与することができ、また、未硬化状態においては接着時に低分子物質として樹脂に可塑性を付与し、樹脂の熔融粘度を低下させ、樹脂の被着体への濡れを改善し、低温接着性に寄与することなどの特長を持つ。

【 0 0 3 7 】

硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いた場合、本発明の樹脂組成物には、さらに (C) エポキシ樹脂硬化剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂硬化剤としては、エポキシ樹脂と反応性を有し、エポキシ樹脂を硬化させることができる化合物であれば特に限定されるものではない。代表的例として、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、イミダゾール類などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

エポキシ樹脂硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂に対しする当量で、若干少なめであることが好ましい。それは未反応物として残るエポキシ樹脂硬化剤が吸湿特性を悪くするからである。

【 0 0 3 9 】

本発明で用いる接着剤樹脂組成物には、必要に応じ、本発明の目的を損ねない範囲で、無機物質フィラーを配合してもよい。フィラーは、接着剤に低熱膨張性、低吸湿性、高弾性、高熱伝導性などを付与する。またフィルム状接着剤の強度

向上にも寄与する。フィラーとしては例えば、シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機絶縁体が挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して用いことができる。

【0040】

無機物質フィラーの配合量は、ポリイミド系樹脂100質量部に対し1～8000質量部、好ましくは10～30質量部の範囲である。この範囲であれば、接着性が良好に保たれる。

また、電気伝導性を付与するために、金属などの導電性粒子や、異方導電粒子を添加しても良い。

【0041】

さらに、本発明の樹脂組成物には、必要に応じ、本発明の目的を損ねない範囲で、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤等のカップリング剤を適宜加えてもよい。カップリング剤は被着体やフィラーとの接着界面における接着強度の向上に寄与する。

【0042】

本発明の接着剤樹脂組成物は、上記ポリイミド系樹脂、熱硬化性樹脂好ましくはエポキシ樹脂、加えてエポキシ樹脂硬化剤などを溶剤に溶解攪拌し、ワニス状にして用いることができる。ここで用いられる有機溶媒としては、上記材料を均一に溶解又は混練できるものであれば特に制限はなく、そのようなものとしては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等が挙げられる。

【0043】

次いで、必要に応じ、無機物質フィラー及び添加剤等を加え混合する。この場合、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜組み合せて、混練を行ってもよい。

【0044】

フィルム状接着剤の製造法としては、上記のワニスもしくはペースト状混合物を、例えばシリコン系樹脂で表面処理し、剥離特性のよいPET（ポリエチレンテレフタレート）シート等のベースフィルム上に均一に塗布し、使用した溶媒が十分に揮散する条件、すなわち、おおむね60～200℃の温度で、1～30分間加熱し、単層フィルム状接着剤を得る方法が挙げられる。

【0045】

また、耐熱性のコアフィルムや金属箔などの支持フィルムの片面もしくは両面に、上記のワニスもしくはペースト状混合物をコートし、加熱乾燥し溶剤を蒸発させ、フィルム状接着剤を作ってもよい。フィルム状接着剤の製法は上記手法に限定されるものではない。

【0046】

本発明で得られたフィルム状接着剤は、半導体素子をパッケージの支持部材に接着するのに用いることができる。例えば、本発明のフィルム状接着剤を、半導体素子とフレキシブル基板などの支持体との接着に用いる場合、次の様な方法で接着することができる。

フィルム状接着剤を加熱した半導体ウエハ裏面にロール貼り付けし、ウエハ外周でフィルムを切断しフィルム状接着剤付きウエハを得る。これを接着フィルムとともにダイシングし、フィルム状接着剤付き素子を得る。次いでこれを支持体（リードフレーム、リジッド基板、フレキシブル基板、チップを積層する場合は、チップ、スペーサなど）に加熱圧着する。

本発明のフィルム状接着剤の接着方法は、上に例示した方法に限定されるものではない。

【0047】

本発明の接着剤樹脂組成物又はフィルム状接着剤を用いて半導体素子を支持部材に接着させてなる半導体装置としては、各種半導体パッケージや、基板（リジッド、フレキシブル含む）に直接素子を接着してなる半導体装置などが挙げられる。

【0048】

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

(合成例 1)

温度計、攪拌機、キシレンを満たしたディーンスターク管、窒素吹き込み管を備えた 300 ml の五つ口フラスコに、APB5 (前記式 (3) のジアミン) 11.937 g、シリコン系ジアミン (α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン (APPS)、平均分子量 906) 28.884 g、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 98 g、m-キシレン 42 g をとり、窒素フロー下で 50℃ に加熱し攪拌した。ジアミンの溶解後、4, 4'-オキシジフタル酸二無

水物 (ODPA) 14.420 g、エチレングリコールビストリメリテート二無水物 (EGTA) 6.358 g を少量ずつ添加した。窒素ガスを吹き込みながら系を油浴で 170~180℃ に加熱し、水を共沸除去しながら 10 時間保持した。最後にディーンスターク管から水とキシレンを抜き、ワニスからキシレンを除いてポリイミド系樹脂 (番号 1) を得た。

合成例 1 の原料組成比を表 1 に示す。表中、酸の項、アミンの項では、それぞれで用いた原料のモル比を示す。酸/アミンの項には、酸無水物とジアミンのモル比を示す。

【0049】

【表 1】

合成例		1
酸	ODPA	75.375
	EGTA	25.125
アミン	APB5	44
	APPS(906)	56
酸/アミン		1.005

【0050】

(合成例 2)

合成例 2 は表 2 に示す原料割合で (表中の APB は 1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンの略称)、合成例 1 と同様にしてポリイミド系樹脂 (番号 2) を得た。

【 0 0 5 1 】

【表 2】

合成例		2
酸	ODPA	75.375
	EGTA	25.125
アミン	APB	44
	APPS(906)	56
酸/アミン		1.005

【 0 0 5 2 】

(実施例 1、2、比較例 1、2)

表 3 (単位は質量部) における配合例でワニス調合した。実施例 1 は配合例 1 に、実施例 2 は配合例 3 に、比較例 1 は配合例 2 に、比較例 2 は配合例 4 に対応する。なお、表 3 における略号は下記のことを意味する。

HP7200H: 大日本インキ化学製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 280)

2PHZ-PW: 四国化成製、イミダゾール硬化剤

NMP: 1-メチル-2-ピロリドン

【 0 0 5 3 】

【表 3】

配合例	1	2	3	4
ポリイミド番号	1	2	1	2
重量部	100	100	100	100
エポキシ樹脂種	HP7200H	HP7200H	HP7200H	HP7200H
重量部	10	10	30	30
硬化剤種	2PHZPW	2PHZPW	2PHZPW	2PHZPW
重量部	0.3	0.3	0.9	0.9
溶媒	NMP	NMP	NMP	NMP

【 0 0 5 4 】

このワニスを 25 μ m の厚さに表面処理 PET フィルム (帝人デュポンフィルム製、銘柄名「A31」、50 μ m 厚 PET) 上に塗布し、90℃で 20 分間加熱乾燥し、単層フィルム状接着剤を得た。

次いで低温接着性を調べるため、単層フィルム状接着剤を 50 μ m 厚のポリイミドフィルムに 130℃で加熱しながら貼付けたのち、5mm 幅に切り接着試験片を作った。この試験片の 5mm×20mm の領域の接着面を、25mm×30mm

mのシリコンチップに、110℃、2.5kgf加重、2secの条件で接着し、無加重で150℃1分間、後加熱した。この試験片を引っ張り試験機にセットし、定法に従い90度ピール強度を測定した。その結果を表4に示した。

【0055】

【表4】

配合例	1	2	3	4
ピール強度/N・cm ⁻¹	7	5	8	6

【0056】

次に、得られたフィルム状接着剤の耐熱性を調べるため熱時せん断接着力を試験した。フィルム状接着剤を5mm×5mmの大きさに切断し、これを5mm×5mmのシリコンチップと20mm×20mmのシリコンチップの間に挟み、1000gfの荷重をかけて、200℃、1秒間圧着させたのち、180℃、3hr無加重で加熱硬化した。この試験片のせん断接着力を、プッシュプルゲージを用いて、260℃加熱30秒後の熱時に測定した

また、フィルム状接着剤を重ねてプレスし、50mm×50mm×1mmの試験片を作成し、85℃、85%RH（相対湿度）の環境下で1週間吸湿させ、吸湿率（吸湿による質量増加割合）を測定した。それぞれの結果を表5に示した。

【0057】

【表5】

配合例	1	2	3	4
接着力(260℃)(kgf/chip)	2	2	2.5	2.5
吸湿率(wt%)	0.3	0.6	0.4	0.8

【0058】

以上より、合成例2で得られたポリイミド系樹脂を用いた比較例に比べ、合成例1で得られたポリイミド系樹脂を用いた実施例は、低温接着性、低吸湿性という面で優れており、耐熱性（熱時せん断接着力）は同等で優れた水準にあることがわかった。

【0059】

【発明の効果】

本発明の接着剤樹脂組成物およびそれを用いたフィルム状接着剤は、低温接着性に優れており、吸湿率も低く、耐熱性にも優れているので、これを用いれば、半導体素子をパッケージに低温で接着でき、なおかつ高い接着信頼性が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温接着性、耐熱性、低吸湿性に優れるポリイミド系接着剤樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなる半導体素子を支持体に接着するのに好適なフィルム状接着剤、並びに該接着剤を用いた半導体装置を提供する。

【解決手段】 (A) 特定の構造の芳香族系ジアミンと特定の一般構造式を有するシリコン系ジアミンとを含むジアミン成分にテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミド系樹脂、及び (B) 熱硬化性樹脂を含有してなる接着剤樹脂組成物である。熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂が好ましい。

【選択図】 なし

特2002-156705

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-156705
受付番号	50200779704
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 5月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 5月30日

次頁無

特2002-156705

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社